

## METHOD FOR PRODUCING MOULDED ARTICLES OF DETERGENT OR CLEANING PRODUCTS

**Patent number:** WO0015752  
**Publication date:** 2000-03-23  
**Inventor:** WITT-NUESSLEIN SANDRA (DE); KRUSE HANS-FRIEDRICH (DE); JUNG DIETER (DE)  
**Applicant:** HENKEL KGAA (DE); WITT NUESSLEIN SANDRA (DE); KRUSE HANS FRIEDRICH (DE); JUNG DIETER (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C11D17/00  
- **european:** C11D11/00B10; C11D17/00H8T  
**Application number:** WO1999EP06410 19990901  
**Priority number(s):** DE19981041361 19980910

**Also published as:**

WO0015752 (A2)



DE19841361 (A1)

**Cited documents:**

WO9425563



WO9726317



WO9606156

[Report a data error here](#)**Abstract of WO0015752**

The invention relates to a method for producing moulded articles consisting of detergents or cleaning products containing tensides, using microwave technology. According to said method the starting materials are mixed with a binding agent having a dielectric loss factor of  $\epsilon' \geq 0.03$  at 2.450 MHZ to produce a pre-mixture and then transformed into moulded articles in the known manner.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

|   |  |   |  |
|---|--|---|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :<br><br>C11D 17/00   |  | A1  | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/15752</b><br><br>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. März 2000 (23.03.00) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/06410<br><br>(22) Internationales Anmeldedatum: 1. September 1999 (01.09.99)  |  | (81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  |  |
| (30) Prioritätsdaten:<br>198 41 361.0 10. September 1998 (10.09.98) DE  |  | Veröffentlicht<br><i>Mit internationalem Recherchenbericht.<br/>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> |  |
| (71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).<br><br>(72) Erfinder; und<br>(75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): WITT-NÜSSLEIN, Sandra [DE/DE]; Ludwig-Wolker-Strasse 25, D-40764 Langenfeld (DE). KRUSE, Hans-Friedrich [DE/DE]; Am Hallenbad 44, D-41352 Korschenbroich (DE). JUNG, Dieter [DE/DE]; Am Eichelkamp 199, D-40723 Hilden (DE). |  |   |  |
| (54) Title: METHOD FOR PRODUCING MOULDED ARTICLES OF DETERGENT OR CLEANING PRODUCTS   |  |   |  |
| (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASCH- ODER REINIGUNGSMITTELFORMKÖRPERN   |  |   |  |
| (57) Abstract   |  |   |  |
| The invention relates to a method for producing moulded articles consisting of detergents or cleaning products containing tensides, using microwave technology. According to said method the starting materials are mixed with a binding agent having a dielectric loss factor of $\epsilon' \geq 0.03$ at 2.450 MHz to produce a pre-mixture and then transformed into moulded articles in the known manner.   |  |   |  |
| (57) Zusammenfassung  |  |   |  |
| Es wird ein Verfahren zur Herstellung tensidhaltiger Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper mit Hilfe der Mikrowellentechnik beansprucht, worin die Ausgangsstoffe mit einem Bindemittel, das einen dielektrischen Verlustfaktor von $\epsilon' \geq 0.03$ bei 2.450 MHz aufweist, zu einem Vorgemisch vermischt und anschließend in an sich bekannter Weise in Formkörper überführt werden.  |  |   |  |

***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                              |    |                                   |    |   |    |                                |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien                     | ES | Spanien                           | LS | Lesotho   | SI | Slowenien                      |
| AM | Armenien                     | FI | Finnland                          | LT | Litauen   | SK | Slowakei                       |
| AT | Österreich                   | FR | Frankreich                        | LU | Luxemburg                                       | SN | Senegal                        |
| AU | Australien                   | GA | Gabun                             | LV | Lettland  | SZ | Swasiland                      |
| AZ | Aserbaidschan                | GB | Vereinigtes Königreich            | MC | Monaco  | TD | Tschad                         |
| BA | Bosnien-Herzegowina          | GE | Georgien                          | MD | Republik Moldau                                 | TG | Togo                           |
| BB | Barbados                     | GH | Ghana                             | MG | Madagaskar                                      | TJ | Tadschikistan                  |
| BE | Belgien                      | GN | Guinea                            | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan                   |
| BF | Burkina Faso                 | GR | Griechenland                      | ML | Mali  | TR | Türkei                         |
| BG | Bulgarien                    | HU | Ungarn                            | MN | Mongolei  | TT | Trinidad und Tobago            |
| BJ | Benin                        | IE | Irland                            | MR | Mauritanien                                     | UA | Ukraine                        |
| BR | Brasilien                    | IL | Israel                            | MW | Malawi  | UG | Uganda                         |
| BY | Belarus                      | IS | Island                            | MX | Mexiko  | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada                       | IT | Italien                           | NE | Niger   | UZ | Usbekistan                     |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan                             | NL | Niederlande                                     | VN | Vietnam                        |
| CG | Kongo                        | KE | Kenia                             | NO | Norwegen  | YU | Jugoslawien                    |
| CH | Schweiz                      | KG | Kirgisistan                       | NZ | Neuseeland                                      | ZW | Zimbabwe                       |
| CI | Côte d'Ivoire                | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen   |    |                                |
| CM | Kamerun                      | KR | Republik Korea                    | PT | Portugal  |    |                                |
| CN | China                        | KZ | Kasachstan                        | RO | Rumänien  |    |                                |
| CU | Kuba                         | LC | St. Lucia                         | RU | Russische Föderation                            |    |                                |
| CZ | Tschechische Republik        | LI | Liechtenstein                     | SD | Sudan   |    |                                |
| DE | Deutschland                  | LK | Sri Lanka                         | SE | Schweden  |    |                                |
| DK | Dänemark                     | LR | Liberia                           | SG | Singapur  |    |                                |

### **Verfahren zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von tensidhaltigen Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern.

Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können durch Verpressung, Gießen der Schmelzen oder durch Mikrowellentechniken hergestellt werden.

Das Verpressen und Verschmelzen der Komponenten führt in der Regel zu Formkörpern, die zwar eine hohe Bruchstabilität aufweisen, sich aber aufgrund ihrer Kompaktheit nicht schnell genug lösen, so daß die Aktivsubstanzen im Waschgang zu langsam freigesetzt werden.

Mit Hilfe der Mikrowellentechnik können Formkörper erhalten werden, die sich durch eine gute Festigkeit auszeichnen, aber gleichzeitig eine sehr hohe Zerfallsgeschwindigkeit in Wasser aufweisen.

In der intern. Anmeldung WO 94/25563 wird die Herstellung von wasch- und reinigungsaktiven Formkörpern unter Anwendung der Mikrowellentechnik beschrieben. Es werden sog. Makrosolids erhalten, die bis zu 40 Gew.-% an Tensiden, bei Einsatz von kristallinen, zumindest teilweise hydratisierten Schichtsilikaten als Bindemittel sogar bis zu 60 Gew.-%, an Tensiden enthalten können.

In der Deutschen Patentanmeldung 44 29 550.2 wird ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, die Aniontenside in substantiellen Mengen, d.h. in Mengen oberhalb 10 Gew.-%, sowie anorganischen Salze in Mengen unterhalb 60 Gew.-% enthalten, beschrieben, wonach die anionischen Tenside in Form eines oder mehrerer Compounds eingesetzt werden.

Bei der Herstellung von Formkörpern mit Hilfe der Mikrowellentechnik muß aber berücksichtigt werden, daß diese Technik im Vergleich zu den üblicherweise eingesetzten Verfahren wie Verpressen und Verschmelzen aufwendiger und damit teurer ist. Weiterhin ist nachteilig, daß zur Herstellung der Formkörper entweder freies Wasser benötigt wird oder hydratisierte Salze eingesetzt werden müssen, die das Hydratwasser bei leichter Erwärmung abspalten. Bei Einsatz von freiem Wasser ist die Rieselfähigkeit des Vorgemisches nicht in ausreichendem Maß gegeben, wodurch sich Probleme bei der Abfüllung des Vorgemisches in die entsprechenden Formen und Behälter ergeben können. Ferner kann freies Wasser ebenso wie bei hohen Temperaturen freiwerdendes Hydratwasser zu einem Abbau von empfindlichen Komponenten, wie z.B. Enzymen führen, was sich negativ auf die Herstellungskosten auswirkt.

Aus der Deutschen Patentanmeldung 196 01 840.4 ist ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern mittels Mikrowellentechnik bekannt, bei dem den Ausgangsstoffen amorphes Natriumsilikat, welches einen Wassergehalt von weniger als 15 Gew.-% aufweist, in fester Form zugemischt wird.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern mittels Mikrowellentechnik bereitzustellen, bei dem Formkörper mit einer guten Formstabilität und einer hohen Zerfallsgeschwindigkeit erhalten werden, wobei aber die Bildung von freiem Wasser möglichst vermieden wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung tensidhaltiger Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper mit Hilfe der Mikrowellentechnik,

dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsstoffe mit einem Bindemittel, das einen dielektrischen Verlustfaktor von  $\epsilon' \geq 0,03$  bei 2.450 MHZ aufweist, zu einem Vorgemisch vermischt und anschließend in an sich bekannter Weise in Formkörper überführt werden.

Durch den Einsatz von Substanzen, die einen dielektrischen Verlustfaktor von  $\epsilon' \geq 0,03$  (bei 2.450 MHZ) aufweisen, als Bindemittel können mit Hilfe der Mikrowellentechnik Wasch- und Reinigungsmittelformkörper mit guter Bruchstabilität und schnellem Auflösevermögen erhalten werden, wobei jedoch während der Herstellung kein freies Wasser auftritt. Es kommt daher nicht zu Beeinträchtigungen bei der Verarbeitbarkeit, insbesondere bei der Rieselfähigkeit, des Vorgemisches und der Abbau von feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen, wie Enzyme, wird weitgehend vermieden.

In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung weist das Bindemittel einen dielektrischen Verlustfaktor von  $\epsilon' \geq 0,1$ , vorzugsweise von  $\epsilon' \geq 0,2$  und insbesondere von  $\epsilon' \geq 0,4$ , jeweils bei 2.450 MHz, auf. Als erfindungsgemäß eingesetzte Bindemittel mit einem dielektrischen Verlustfaktor von  $\epsilon' \geq 0,03$  (bei 2.450 MHZ) haben sich Polywachse (bei Raumtemperatur feste, wachsartige Polyethylenglycole), Zucker, Zuckeralkohole, hydrathaltige Salze von Polyhydroxycarbonsäuren, wie der Essigsäure und der Weinsäure besonders geeignet erwiesen. Vorzugsweise werden Polywachse, Zuckeralkohole, wie Sorbit, Na-Aacetat.3H<sub>2</sub>O und Na/K-Tartrat.4H<sub>2</sub>O eingesetzt.

Das bzw. die erfindungsgemäß eingesetzte(n) Bindemittel können im erfindungsgemäßen verfahren in variierenden Mengen eingesetzt werden. Üblicherweise liegt der Gehalt der Formkörper an erfindungsgemäß eingesetzten Bindemittel(n) zwischen 1 und 40 Gew.-%, bezogen auf den Formkörper, wobei Bindemittelgehalte zwischen 5 und 30 Gew.-% bevorzugt und Bindemittelgehalte zwischen 10 und 20 Gew.-% besonders bevorzugt sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist der Begriff "Formkörper" nicht auf eine bestimmte Raumform beschränkt. Prinzipiell ist jede Raumform möglich, die den Ausgangsstoffen aufgrund eines äußeren Behältnisses aufgezwungen werden kann. Bevorzugt sind

Tabletten im herkömmlichen Sinne, d.h. zylinderförmige Körper, wobei die Höhe des Zylinders kleiner ist als sein Durchmesser.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper mit Hilfe der Mikrowellentechnik wird die Gesamtrezeptur, bestehend aus den einzelnen Inhaltsstoffen, sowie ggf. weiteren einzelnen nichttensidischen Rohstoffen, gemäß WO 94/25563 in eine Form gefüllt und mit Mikrowellen bestrahlt. Unter "Mikrowellen" im Rahmen der genannten Patentanmeldung wird der gesamte Frequenzbereich zwischen 3 und 300 000 MHz verstanden, der also neben dem eigentlichen Mikrowellenbereich von oberhalb 300 MHz auch den Radiowellenbereich von 3 bis 300 MHz umfaßt.

Die Strahlungsenergie wird von den Bindemitteln aufgenommen und führt dabei zu erhöhten Temperaturen und schließlich zu einer lokalen Versinterung der Inhaltsstoffe an den Kontaktstellen, wobei die Hohlräume im Formkörper erhalten bleiben, also eine vollständige Verschmelzung der Inhaltsstoffe untereinander vermieden wird. Damit überhaupt ein lokales Sintern der Ausgangsstoffe (Bindemittel) möglich ist, sollte zumindest ein Teil von ihnen Sintereigenschaften an der Oberfläche besitzen. Dazu ist es erforderlich, daß die Ausgangsstoffe selber, d.h. die Bindemittel, oder deren Oberfläche dazu in der Lage sind, aus den Mikrowellen Energie aufzunehmen, so daß durch die Energieaufnahme des Bindemittels Verschmelzung der Kontaktstellen der Inhaltsstoffe erfolgt. Die Hohlräume, die zwischen den einzelnen Inhaltsstoffen vor der Bestrahlung mit Mikrowellen vorliegen, bewirken eine hohe Porosität der entstandenen Formkörper und tragen somit zur Verbesserung der Löseeigenschaften der Formkörper bei.

Sollten trotzdem bei diesem Verfahren auch in Abhängigkeit von der Rezeptur Formkörper resultieren, die keine ausreichende Stabilität und Festigkeit besitzen, so kann dieses Problem dadurch entstanden sein, daß die Fülldichte der Form nicht hoch genug war, also die Ausgangsstoffe durch ein übliches Befüllen der Form keine ausreichende Menge an Kontaktstellen untereinander aufwiesen. In diesem Fall kann durch ein Verfahren Abhilfe geleistet werden, wobei die gefüllte Form vor der Bestrahlung mit Mikrowellen einer Vorverpressung mit geringem Druck unterworfen wird. Hierzu sind alle dem Fachmann be-

kannten (Vor-) Verpressungsverfahren geeignet. Die Vorverpressungen werden vorzugsweise bei Drucken von 0,1 bis 5 bar und insbesondere bei 0,1 bis 2 bar, entsprechend 1 bis 50 N/cm<sup>2</sup> bzw. 1 bis 20 N/cm<sup>2</sup>, durchgeführt. Hierdurch werden genügend große Kontaktstellen der einzelnen Ausgangsstoffe im Formkörper erzielt.

Als weitere Bestandteile enthalten die erfundungsgemäßen Formkörper Tenside. Als Tenside kommen die anionischen, nichtionischen, kationischen, zwitterionischen oder amphoteren Tenside in Betracht. Hierbei sind insbesondere anionische und nichtionische Tenside bevorzugt.

Als anionische Tenside werden vorzugsweise C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylsulfate, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkansulfonate, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Olefinsulfonate, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylbenzolsulfonate, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäureethersulfate, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäurestersulfonate, sulfierte Fettsäureglycerinester, 2,3-C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylsulfate, Salze, Monoester und/oder Diester der Alkylsulfobernsteinsäure (Sulfosuccinate), Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>-Alkohole, Fettsäureseifen oder deren Mischungen eingesetzt.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise die Addukte von 1 bis 40 Mol Alkylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkohole oder Phenole, Alkylpolyglykoside, alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylerte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, Aminoxide, Polyhydroxyfettsäureamide oder deren Gemische eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die einzelnen Ausgangsstoffe in Form von Compounds, das heißt bereits vorgefertigte Gemische aus einzelnen Ausgangsstoffen, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Tensidcompounds eingesetzt, insbesondere aniontensidhaltige Compounds, die auch nichtionische, amphoter oder kationische Tenside enthalten können. Die Tensidcompounds weisen üblicherweise einen Tensidgehalt von mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Compound, auf. Der Einsatz von derartigen

Tensidcompounds, auch von hochkonzentrierten Tensidcompounds mit Gehalten von bis zu etwa 95 Gew.-% an Tensiden bewirkt lokale Tensidkonzentrationsunterschiede in der Tablette, was sich nicht nur bei der Verarbeitung, sondern auch beim späteren Zerfall des Formkörpers in der Waschflotte als Vorteil erwiesen hat.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden aniontensidhaltige Compounds eingesetzt, welche verschiedene Aniontenside - beispielsweise Alkylsulfate und Alkylbenzolsulfonate und/oder Seife oder Alkylsulfate und sulfierte Fettsäureglycerinester - und/oder Aniontenside in Kombination mit Niotensiden - beispielsweise Alkylsulfate und ethoxylierte Fettalkohole oder Alkylsulfate, Alkylbenzolsulfonate, ethoxylierte Fettalkohole und/oder Alkylglykoside oder Alkylsulfate, Seife, ethoxylierte Fettalkohole und Glucamide - enthalten. Dabei handelt es sich vorzugsweise um Compounds, welche Aniontenside und Niotenside im Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 1:10 enthalten.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht dabei vor, daß in dem Verfahren mindestens zwei verschiedenartige Compounds eingesetzt werden. Insbesondere ist es dabei bevorzugt, anionische Tenside und nichtionische Tenside getrennt in verschiedenen Compounds unterzubringen.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsformen der Erfindung bestehen mindestens 15 Gew.-%, vorzugsweise 35 Gew.-% und insbesondere mindestens 50 Gew.-% der Gesamtrezeptur der hergestellten Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper aus einem oder mehreren verschiedenartigen Compounds. Dabei kann es besonders vorteilhaft sein, mindestens 75 Gew.-% und bis 100 Gew.-% der Gesamtrezeptur als Compound, das gegebenenfalls nachbehandelt wurde, einzusetzen.

In einer weiteren Ausführungsform werden die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper mit weiteren Substanzen, insbesondere Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln nachbehandelt. Dies trifft insbesondere für Stoffe zu, die bei den Bedingungen der Herstellung, wie hohe Temperaturen oder Drucke nicht stabil sind. Dazu gehören beispielsweise Enzyme und Parfümstoffe. Bei der Verwendung der Mikrowellentechnik kann es vorteil-

haft sein, daß Enzyme aufgrund der besseren möglichen Temperatursteuerung bzw. der geringeren Temperaturlastung der Gesamtmischung mit bestrahlt werden.

Eine weitere Stabilisierung der erfindungsgemäßen Formkörper kann erreicht werden, wenn sie nach der Lehre der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 002 293 mit einer Hülle aus hydratisierten Salzen, wie beispielsweise Natriumacetattrihydrat oder der Di-, Hepta- oder Dodecahydrate des Dinatriumhydrogenphosphats versehen werden.

Die Formkörper können alle üblichen Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln in ihrer Gesamtrezeptur enthalten. Zu diesen zählen neben den bereits ausführlich beschriebenen Tensiden insbesondere anorganische und organische Buildersubstanzen, Komponenten, welche die Wiederanschmutzung des textilen Gewebes verhindern (soil repellents), und Vergrauungsinhibitoren, alkalische Salze, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, Schauminhibitoren, textilweichmachende Stoffe, neutrale Salze sowie Farb- und Duftstoffe.

Als anorganische Buildersubstanzen eignen sich neben den herkömmlichen Phosphaten insbesondere Alumosilikate vom Zeolith-Typ. Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P in Waschmittelqualität. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P.

Geeignete Substitute bzw. Teilsubstitute für Phosphate und Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitritotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekulmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymerne Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymerne der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekulmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000. Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere mit mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate (DE 43 00 772.) oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate (DE 42 21 381) enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymerne sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und P 44 17 734.8 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Vinylacetat aufweisen.

Weitere geeignete Buildersysteme sind Oxidationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/08251 beschrieben werden oder deren Herstellung beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/16110 beschrieben wird.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen auch die bekannten Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate zu nennen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Die anorganischen und/oder organischen Buildersubstanzen werden vorzugsweise in Mengen von etwa 10 bis 60 Gew.-%, insbesondere von 15 bis 50 Gew.-%, in den Tabletten eingesetzt.

Zusätzlich können die Formkörper auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßem Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wird. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und insbesondere Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionische modifizierten Derivaten von diesen. Sie können bereits in geringen Mengen wirksam werden. Ihr Gehalt beträgt deshalb vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere bis 5 Gew.-%.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösli-

che Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethyl-cellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Formkörper, eingesetzt.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Formkörper sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate und Carbonate. Der Gehalt der Formkörper an Natriumcarbonat und/oder -bicarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 10 und 25 Gew.-%

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Formkörper an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat und/oder Percarbonat eingesetzt werden.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, p-(Alkanoyloxy)benzolsulfonat ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Weitere be-

kannte Bleichaktivatoren sind acetylierte Mischungen aus Sorbitol und Mannitol, wie sie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschrieben werden. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Formkörper an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylenthylendiamin (TAED), 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) und acetylierte Sorbitol-Mannitol-Mischungen (SORMAN).

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Formkörpern übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylen diamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylen diamiden bevorzugt.

Als Salze von Polyphosphonsäuren werden vorzugsweise die neutral reagierenden Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Diethylentriaminpentamethylenphosphonat oder Ethylen diamintetramethylenphosphonat in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-% verwendet.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentinus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind En-

zymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Die Formkörper können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyrole anwesend sein, z.B. die Alkalosalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

BeispieleBeispiel 1

Aus den unten aufgeführten Compounds, Pulvern und Flüssigkeiten wurde gemäß der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO 94/25563 eine Tablette hergestellt. Als Ausgangsstoffe wurden granulierte Compounds verwendet, die in einem Mischer zu einem homogenen Gesamtgemisch vermischt wurden, welches anschließend in einen Formkörper gefüllt und 10 Sekunden mit einem Druck von 13 N/cm<sup>2</sup> vorverpreßt wurde (die auf die Kreisfläche ausgeübte Kraft betrug 35 N auf einer Fläche von 2,7 cm<sup>2</sup>). Anschließend erfolgte die Mikrowellenbestrahlung bei 2450 MHz und 250 Watt. Die Bestrahlung dauerte 13,5 Sekunden. Die Tabletten hatten einen Durchmesser von 4 cm, eine Höhe von 2,5 cm und ein Gewicht von 20 g. Das eingesetzte amorphe Natriumsilikat (Modul 2,0) hatte einen Wassergehalt von 13 Gew.-% (Gemessen als Glühverlust, hergestellt nach dem Verfahren der DE 44 00 024).

Niotensidcompound

|                            |      |
|----------------------------|------|
| Dehydol® LT 7 <sup>1</sup> | 53,0 |
| Kieselsäure                | 24,6 |
| Sokalan® CPS <sup>3</sup>  | 22,4 |

Aniontensidcompound

|                                 |      |
|---------------------------------|------|
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 2,0  |
| Texapon® LS <sup>2</sup>        | 96,0 |
| Wasser                          | 2,0  |

<sup>1</sup> Dehydol® LT7 C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> Fettalkohol mit 7 EO (Fa. Henkel)

<sup>2</sup> Texapon® LS C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> Fettalkoholsulfat (Fa. Henkel)

<sup>3</sup> Sokalan® CPS Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymer Na-Salz (Fa. BASF)

In Tabelle 1 ist die Zusammensetzung der erfindungsgemäß hergestellten Formkörper wiedergegeben. Die Mengen Angaben bedeuten Gew.-%, bezogen auf den gesamten Formkörper.

Tabelle 1

|   | Sorbit | Polywachs<br>(PEG<br>8000) | Natrium-<br>acetat x<br>3H <sub>2</sub> O | Natrium-<br>acetat x<br>3H <sub>2</sub> O | Na/K-<br>Tartrat x<br>4H <sub>2</sub> O |
|---|--------|----------------------------|---|---|---|
| Bindemittel   | 12     | 15                         | 15  | 11  | 14                                      |
| Natriumpercarbonat                                    | 17,6   | 17,0                       | 17,6                                      | 17,6                                      | 17,6                                    |
| TAED  | 8,0    | 7,9                        | 8,1                                       | 8,1                                       | 8,1                                     |
| Natriumcitrat x 2 H <sub>2</sub> O                    | 6,7    | 4,1                        | 2,8                                       | 12,5                                      | 6,9                                     |
| Aniontensidcompound                                   | 5,9    | 5,0                        | 5,5                                       | 36,0                                      | 35,0                                    |
| Niotensidcompound                                     | 35,0   | 34,0                       | 34,9                                      | -   | 4,0                                     |
| APG   | -      | -                          | -   | 4,0                                       | -                                       |
| übertr. Wasserglas                                    | 9,8    | 9,5                        | 9,2                                       | 2,0                                       | 9,0                                     |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> x 10 H <sub>2</sub> O | 16     | 16                         | 16  | 16  |   |
| übrige Waschmittelbe-<br>standteile                   | 5,0    | 7,5                        | 6,9                                       | 8,8                                       | 5,4                                     |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung tensidhaltiger Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper mit Hilfe der Mikrowellentechnik, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsstoffe mit einem Bindemittel, das einen dielektrischen Verlustfaktor von  $\epsilon' \geq 0,03$  bei 2.450 MHz aufweist, zu einem Vorgemisch vermischt und anschließend in an sich bekannter Weise in Formkörper überführt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel einen dielektrischen Verlustfaktor von  $\epsilon' \geq 0,1$ , vorzugsweise von  $\epsilon' \geq 0,2$  und insbesondere von  $\epsilon' \geq 0,4$ , jeweils bei 2.450 MHz, aufweist
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel Polywachse, Zucker, Zuckeralkohole, hydrathaltige Salze von Polyhydroxycarbonsäuren, wie der Essigsäure und der Weinsäure, wobei Na-Aacetat.3H<sub>2</sub>O und Na/K-Tartrat.4H<sub>2</sub>O besonders geeignet sind.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung in eine Form gebracht wird und diese Form vor der Bestrahlung mit Mikrowellen einer Vorverpressung unterworfen wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Tenside in Form von Compounds in das Verfahren eingebracht werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß anionitensidhaltige Compounds eingesetzt werden, die auch nichtionische, amphotere oder kationische Tenside enthalten können.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 2 verschiedene Compounds eingesetzt werden, wobei anionische und nicht-

ionische Tenside getrennt voneinander in verschiedenen Compounds untergebracht sind.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 15 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 35 Gew.-% und insbesondere mindestens 15 Gew.-%, der Gesamtrezzeptur des Formkörpers aus einem oder mehreren verschiedenen Compounds besteht.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die fertigen Formkörper mit weiteren Substanzen, vorzugsweise Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln, nachbehandelt werden.